

PCT/JP97/04889

日本特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

26.12.97

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1997年 1月21日

REC'D 27 FEB 1998
WIPO PCT

出願番号
Application Number:

平成 9年特許願第022040号

出願人
Applicant (s):

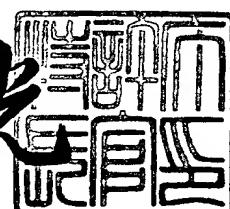
日本曹達株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1998年 2月13日

特許長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平10-3005695

【書類名】 特許願
【整理番号】 97E01
【提出日】 平成 9年 1月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07C 39/15
【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤
【請求項の数】 2
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社
機能製品研究所内
【氏名】 鈴木 啓之
【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社
機能製品研究所内
【氏名】 阿部 悟
【特許出願人】
【識別番号】 000004307
【氏名又は名称】 日本曹達株式会社
【代表者】 下村 達
【代理人】
【識別番号】 100096482
【弁理士】
【氏名又は名称】 東海 裕作
【手数料の表示】
【納付方法】 予納
【予納台帳番号】 005256
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1

特平 9-022040

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000095

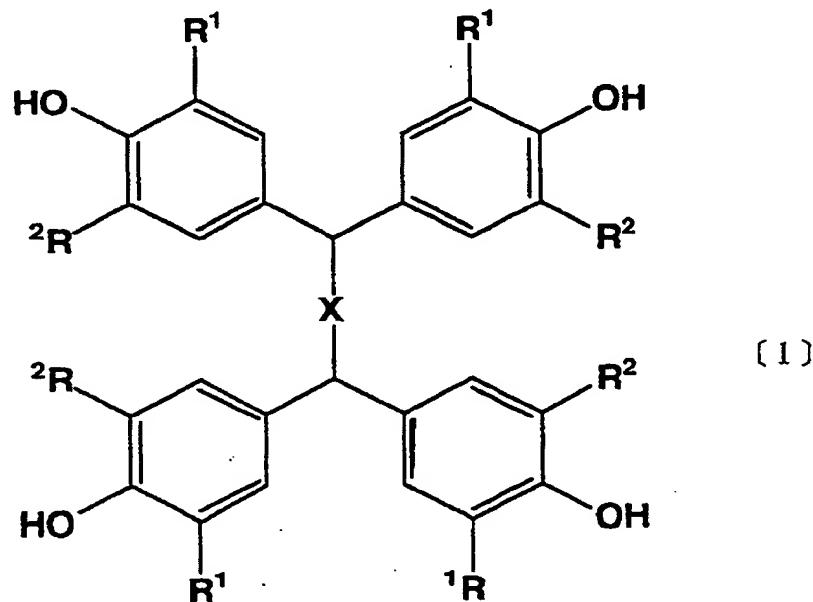
【書類名】 明細書

【発明の名称】 エポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系ホスト化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させるイミダゾール系化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤。

【化1】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、R¹、R²は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。)

(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、R¹、R²は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。)

【請求項2】 一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系ホスト化合物

とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進めるイミダゾール系化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化促進剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤に係り、特にエポキシ樹脂を硬化させる化合物及びエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進める化合物を常温下で安定にエポキシ樹脂中に存在させることができ、（1）エポキシ樹脂組成物の可使時間を延長できる利点及び（2）従来の硬化剤及び硬化促進剤の昇華性、分解性などを改善できる特徴があり、特にエポキシ系接着剤などの硬化剤及び硬化促進剤として利用するのに極めて好適なエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

エポキシ樹脂は、優れた耐薬品性、耐腐食性、機械特性、熱特性、種々の基材に対する優れた接着性、電気特性、環境を選ばない作業性などを特徴としており、接着剤、塗料、電気金属材料、複合材料などに広く用いられている。エポキシ樹脂中のエポキシ基は、歪みの大きい反応性にとんだ官能基であり、酸、塩基のいずれとも反応し、この高い反応性を利用してエポキシ樹脂を硬化し、3次元化する。エポキシ樹脂組成物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシプレポリマーと硬化剤の組み合わせからなり、更に用途に応じて硬化促進剤、変成剤、充填剤などを添加することが多い。硬化した樹脂の性状は硬化剤によって大きく左右されることが知られており、これまで種々の硬化剤が工業用途に用いられている。エポキシ樹脂組成物は、その使用方法によって1液型と2液型とに大別することができ、前者の1液型は組成物そのものを加熱、加圧、放置するなどして硬化させることのできるものである。一方2液型は、主剤と硬化剤もしくは硬化促進剤とを使用時に混合した後、この混合物を加熱、加圧、放置するなどして硬化させることのできるものである。エポキシ樹脂組成物は通常2液型で

あり、この2液型は作業面から見ると手数がかかり非効率的であるものの、硬化物の強度、熱特性、電気特性等に於いて優れている面も多いため、電気部品や自動車、航空機分野において広く利用されている。しかしながら、前記2液型においては、(1)可使時間、即ち硬化させるために調製した組成物が使用できる状態を維持する時間が短く、調製により一部反応が始まり、系の粘度が上昇し、作業性が低下する、(2)配合ミスや調製の不完全さにより物性が低下するなどの問題があり、1液型の潜在性硬化剤及び硬化促進剤が望まれている。潜在性硬化剤及び硬化促進剤とは、樹脂に配合した硬化剤及び硬化促進剤が室温では安定であり、熱などの作用によって硬化反応を引き起こすものである。硬化反応の開始には、熱、光、圧力等の作用が考えられるが、熱が多く使われている。硬化剤及び硬化促進剤の安定化として、マイクロカプセルが使用されるが、機械強度が無く樹脂組成物を調整するためのブレンドに耐えられない等、安定性の点で問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情のもとで、硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の昇華性、分解性を改善し、エポキシ樹脂に混合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が大幅に改善され、可使時間が延長されるなど、作業効率を向上させることができるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の問題点を解決すべく銳意研究をした結果、エポキシ樹脂用硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤を特定のテトラキスフェノール系ホスト化合物で包接することにより、硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤のエポキシ樹脂組成物中での熱安定性を向上させ、可使時間を大幅に延長できることを見出し、本発明を完成した。

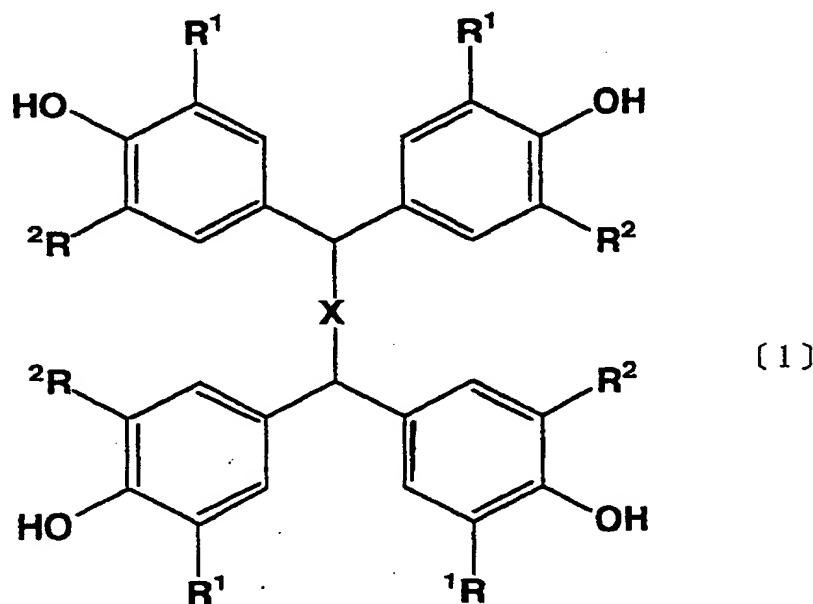
【0005】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系ホスト化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させるイミダゾール系化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤、

【0006】

【化2】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、R¹、R²は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。)

【0007】

(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、R¹、R²は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。) または一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系ホスト化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の硬化速度を進めるイミダゾール系化合物の包接体からなること

を特徴とするエポキシ樹脂用硬化促進剤である。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において用いられるエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物及びエポキシ樹脂用の硬化促進剤については、イミダゾール系に属するものであれば特に制限はなく、従来のエポキシ樹脂の硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤として慣用されているものの中から任意のものを選択して用いることができる。

【0009】

イミダゾール系の硬化剤及び硬化促進剤としては、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-n-プロピルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシル-1H-イミダゾール、2-ヘプタデシル-1H-イミダゾール、2-フェニル-1H-イミダゾール、4-メチル-2-フェニル-1H-イミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどが挙げられる。

【0010】

本発明において、これらのイミダゾール系化合物を包接するのに用いられる特定のテトラキスフェノール系ホスト化合物は一般式〔1〕で表される化合物であり、式中、R¹、R²は、互いに同一又は相異なっていてもよく、例えば、水酸基、メチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等の低級アルキル基、ハロゲン原子や低級アルキル基等で置換されていてもよいフェニル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、t-ブキシ基等の低級アルコキシ基等を挙げることができる。

【0011】

本発明で使用されるテトラキスフェノール系ホスト化合物としての具体的な例として、1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)エタン

、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) エタン
 、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-フルオロー-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3, 5-ジフルオロー-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-クロロ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-ブロモ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-メトキシ-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス (3-クロロ-5-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)
 エタン、 1, 1, 2, 2-テトラキス [(4-ヒドロキシ-3-フェニル) フェニル] エタン、 1, 1,
 3, 3-テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 1, 1, 3, 3-テ
 トトラキス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 1, 1, 3, 3-
 テトラキス (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 1, 1,
 3, 3-テトラキス (3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、 1, 1
 , 3, 3-テトラキス (3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン
 、 1, 1, 3, 3-テトラキス (3-ブロモ-4-ヒドロキシフェニル) プロパ
 ン、 1, 1, 3, 3-テトラキス (3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)
 プロパン、 1, 1, 3, 3-テトラキス (3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)
 プロパン、 1, 1, 3, 3-テトラキス (3, 5-ジフェニル-4-ヒド
 ロキシフェニル) プロパン、 1, 1, 3, 3-テトラキス (3-メトキシ-4-
 ヒドロキシフェニル)

ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 3, 3-テトラキス(3, 5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1, 1, 4, 4-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン、1, 1, 4, 4-テトラキス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル) ブタン等を例示することができる。これらのテトラキスフェノール系ホスト化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0012】

ゲスト化合物であるイミダゾール系化合物が液体の場合には、例えば前記のテトラキスフェノール系ホスト化合物を、ゲスト化合物に直接加えて反応させることにより、ゲスト化合物が固体の場合にはゲスト化合物の含有液中に入れて反応させることにより、若しくは固体であるゲスト化合物と粉末ホスト化合物とを直接に固相反応させることにより、イミダゾール系化合物をゲスト化合物とする包接化合物が高選択率及び高収率で生成される。本発明の包接化合物は、ホスト分子の作る結晶格子空孔内にゲスト分子が入り込むことにより生成する。従って、どの化合物がゲストとして取り込まれやすいか否かは、ゲスト分子の大きさ、立体、極性、溶解度などに支配される。

【0013】

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤が適用できる未硬化エポキシ樹脂としては公知のもの、例えばビスフェノールA-エピクロルヒドリン樹脂、多官能エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、エポキシノボラック樹脂など、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を有するものを挙げることができる。

【0014】

本発明のイミダゾール系化合物を含有する包接化合物からなるエポキシ樹脂用硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤を、前記の未硬化エポキシ樹脂に配合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が、該硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤中のゲスト化合物のみを配合した場合と比べて著しく改善される。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤またはエポキシ樹脂用硬化促進剤はゲスト化合物の放出が容易であり、この硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を配合した未硬化エポキシ樹脂は、常温下では極めて安定であるが、ある中温以上の一定温度に加熱するのみで硬化し、迅速に所望の硬化物を与える。本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させる用途、例えば、エポキシ樹脂系接着剤、半導体封止材、プリント配線板用積層板、ワニス、粉体塗料、注型材料、インク等の用途に好適に使用することができる。

【0015】

【実施例】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【001-6】

実施例1 包接化合物の製造

第1表に示す種類のイミダゾール系化合物（ゲスト化合物）及び1, 1, 2, 2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（ホスト化合物）を用いて、包接化合物を製造した。ゲスト化合物であるイミダゾール系化合物が液体の場合には、それら10.00重量部にホスト化合物1.000重量部を加えて、25～100℃で1～120分攪拌した後、1～48時間放置して結晶を析出させた。一方、イミダゾール系化合物が液体であっても取り扱い難いものや固体の場合

は、メタノール、酢酸エチル、ベンゼン、キシレンの何れかの有機溶媒にイミダゾール系化合物を溶解し、これにホスト化合物をゲスト化合物に対して、0.1～等モルの割合で加えて、室温～100℃で1～120分攪拌した後、1～48時間放置して結晶を析出させた。これらの析出物を濾別した後、室温～80℃で真空乾燥し、包接化合物を得た。この結果を表1に示す。なお、実施例で得られた試料1～4は、すべて、IRスペクトル、NMRスペクトル、熱分析(TG-DTA、DSC)、X線回折等の分析手段により、目的とする包接化合物であることを確認した。また、表における略号は次を意味する。

【0017】

(イミダゾール系化合物)

I Z : イミダゾール

1 B 2 M Z : 1-ベンジル-2-メチルイミダゾール

2 E 4 M Z : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

2 P Z : 2-フェニル-1H-イミダゾール

(ホスト化合物)

TEP : 1, 1, 2, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン

【0018】

【表1】

表1.

| 試料 | ホスト化合物 | ゲスト化合物 | 熱分析(TG-DTA)測定結果 | | |
|----|--------|--------|-----------------|----------|-------------|
| | | | ゲスト/ホスト(モル比) | ゲスト融点(℃) | ゲスト再放出温度(℃) |
| 1 | TEP | I Z | 1.6 | 88 | 104 |
| 2 | --- | 1B2MZ | -2.0 | - | 200 |
| 3 | --- | 2E4MZ | 2.0 | 47～54 | 187 |
| 4 | --- | 2PZ | 2.0 | 163～182 | 230 |

【0019】

実施例2

未硬化エポキシ樹脂(UR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)

10.0重量部に対して1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(1B2MZ)

0.40重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)10.0重量部に対して1B2MZの包接化合物0.87重量部(1B2MZ 0.40重量部、ホスト化合物1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン0.47重量部)を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定(DSC)によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、1B2MZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は71℃であり、反応熱のピークは135℃であった。一方、1B2MZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は120℃であり、反応熱のピークは131℃であった。。

【0020】

実施例3

未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)10.0重量部に対して2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)0.40重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)10.0重量部に対して2E4MZの包接化合物1.14重量部(2E4MZ 0.40重量部、ホスト化合物1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン0.74重量部)を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定(DSC)によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、2E4MZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は79℃であり、反応熱のピークは114℃であった。一方、2E4MZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は113℃であり、反応熱のピークは134℃であった。

【0021】

実施例4

未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)

10.0重量部に対して2-フェニル-1H-イミダゾール(2PZ)0.40重量部を添加し、一方、未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)10.0重量部に対して2PZの包接化合物1.51重量部(2PZ 0.40重量部、ホスト化合物1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン1.11重量部)を添加し、それぞれ5分間十分均一になるように室温下で攪拌した。調製されたそれぞれのエポキシ樹脂組成物の硬化反応開始温度を、示差走査熱量測定(DSC)によって硬化反応に基づく発熱を観測することにより求めた。それぞれの樹脂組成物を30ml/分の窒素気流下、5℃/分の昇温速度下で加熱したところ、2PZを添加した樹脂組成物の硬化開始温度は80℃であり、反応熱のピークは132℃であった。一方、2PZの包接化合物を添加した樹脂組成物の硬化開始温度は100℃であり、反応熱のピークは127℃であった。

【0022】

未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)100重量部に、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール(1B2MZ)4.0重量部を配合したエポキシ樹脂組成物の可使時間と、未硬化エポキシ樹脂(UVR-6410、ユニオンカーバイド社製、商品名)100重量部に対して1B2MZの包接化合物(粒径74μm以下)8.7重量部(1B2MZ 4.0重量部、ホスト化合物1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン4.7重量部)を配合したエポキシ樹脂組成物の可使時間の相異を、それぞれのエポキシ樹脂組成物の経時による粘度変化を測定することにより求めた。粘度測定は、JIS.K-6833-1994に準じ、B8R型回転粘度計(東京計器製、ローター番号No.6)を用い、各試験サンプルをネジロ瓶5V-100(日電理化硝子製)に入れて25℃下で行った。結果を表2に示す。可使時間を粘度が初期粘度の2倍になるまでの時間とした場合、1B2MZを配合したエポキシ樹脂組成物の可使時間は10時間であり、1B2MZの包接化合物を配合した可使時間は約40時間となる。これにより、包接化合物を配合することにより、可使時間が4倍延長できることが分かった。

【0023】

【表2】

表2.

| 時間 [hr] | 1B2MZ配合 | 1B2MZ包接化合物配合 |
|------------|--------------------|--------------------|
| | 樹脂の粘度 (cp/25°C) | 樹脂の粘度 (cp/25°C) |
| 0 | 10200 | 17280 |
| 1 | 10200 | |
| 2 | 10680 | 17280 |
| 4 | 12400 | 17400 |
| 6 | 14800 | 17400 |
| 8 | 16680 | 17400 |
| 10 | 20400 | |
| 18 | 120000 | |
| 20 | | 21680 |
| 22 | | |
| 24 | | 23720 |
| 26 | | |
| 42 | | |
| 44 | | 38900 |

【0024】

【発明の効果】

本発明のエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤は、通常エポキシ樹脂に用いられる硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤をテトラキスフェノール系ホスト化合物で包接したものであって、硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の昇華性、分解性を改善し、エポキシ樹脂に混合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が大幅に改善され、またそれによって可使時間を延長できるなど、作業効率を向上させることができ、しかもマイクロカプセル化したものに比べ機械強度及びゲスト放出性に優れており、エポキシ樹脂組成物に好適に用いられる。さらに、本発明は、エポキシ樹脂に限らず主剤と副剤の混合により硬化を開始するような2液型熱硬化性樹脂組成物、例えばウレタン樹脂、シリコン樹脂等にも応用が可能である。

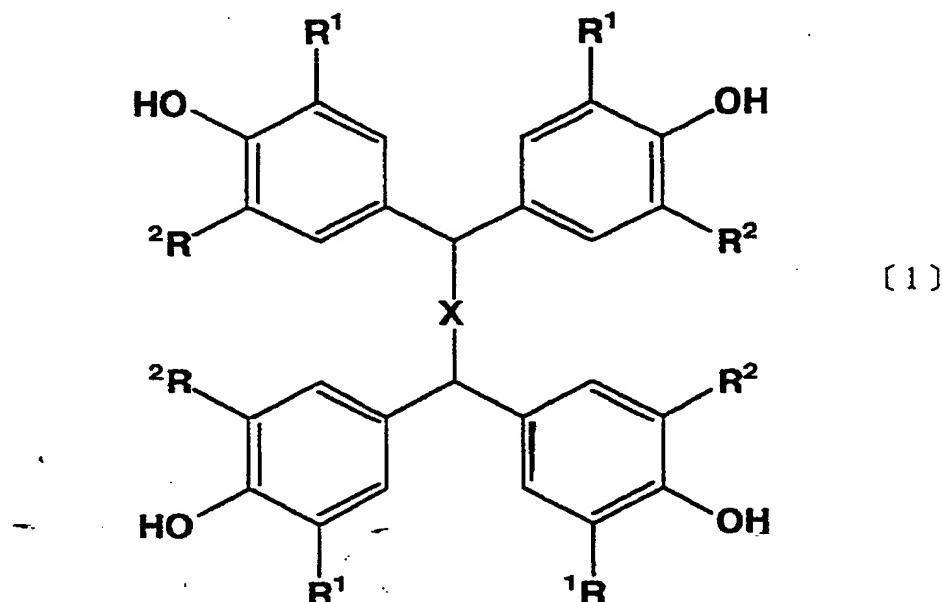
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤の昇華性、分解性を改善し、エポキシ樹脂に混合した場合、硬化反応の制御において極めて重要な熱安定性が大幅に改善され、可使時間が延長されるなど、作業効率を向上させることができるエポキシ樹脂用硬化剤及びエポキシ樹脂用硬化促進剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式〔1〕で示されるテトラキスフェノール系ホスト化合物とエポキシ基と反応してエポキシ樹脂を硬化させる化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化剤及び、硬化速度を進める化合物の包接体からなることを特徴とするエポキシ樹脂用硬化促進剤。

【化1】



(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、R¹、R²は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。)

(式中、Xは、 $(CH_2)_n$ を表し、nは、0、1、2又は3であり、R¹、R²

² は、それぞれ水素原子、低級アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、ハロゲン原子または低級アルコキシ基を示す。)

【選択図】なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

＜認定情報・付加情報＞

【特許出願人】

【識別番号】 000004307
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096482
【住所又は居所】 東京都千代田区大手町2-2-1 日本曹達株式会
社内
【氏名又は名称】 東海 裕作

出願人履歴情報

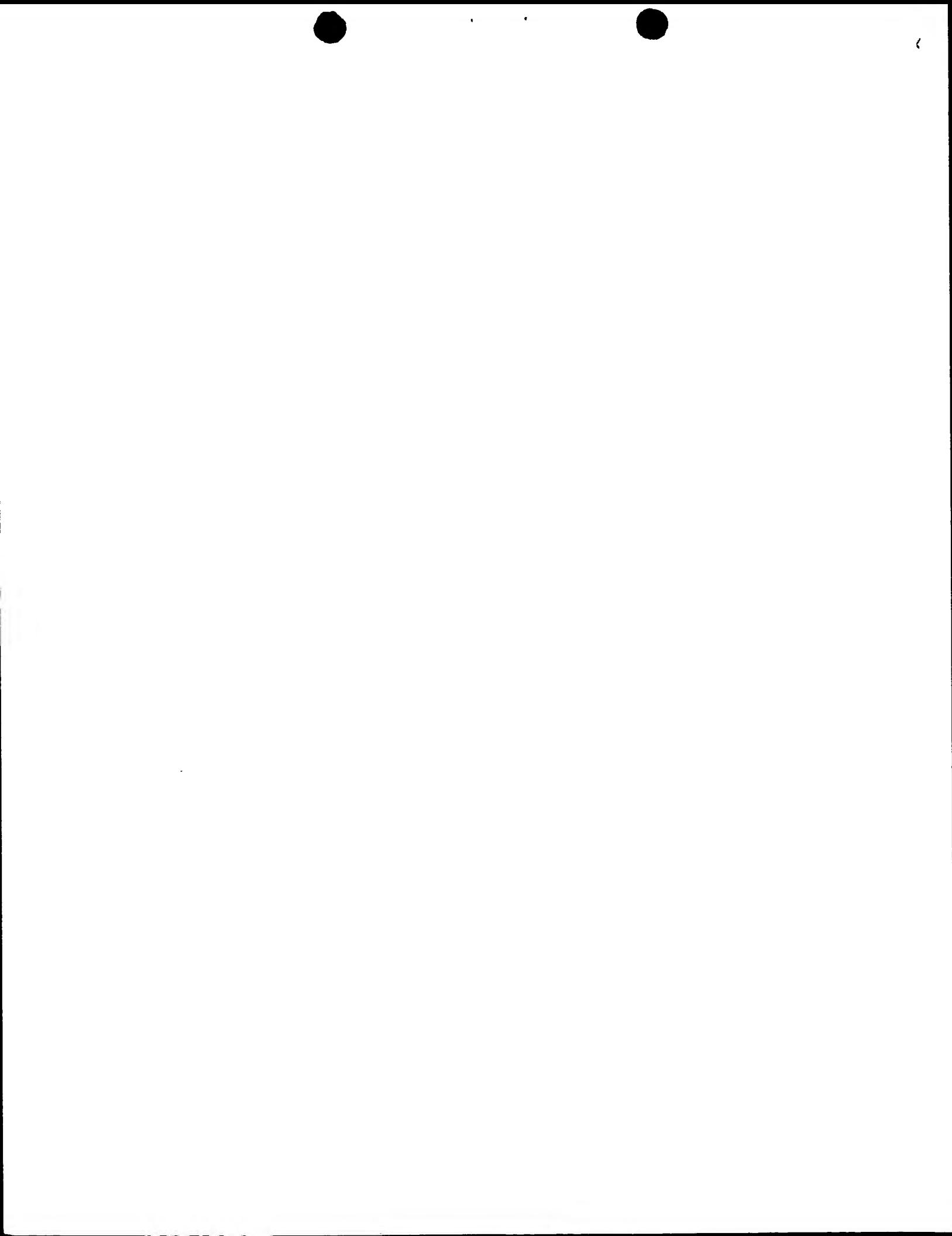
識別番号 [000004307]

1. 変更年月日 1990年 8月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名 日本曹達株式会社



【Title of Document】 Application for the Grant of Patent

【Reference No.】 97E30

【Date of Filing】 July 2, 1997

【Addressee】 General Director of the Patent Office

【International Patent Classification】 C 07C 39/15

【Title of the Invention】 Curatives for epoxy resin and curing accelerator for epoxy resins

【Numbers of Claims】 2

【Inventor】

【Address or Domicile】 c/o R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-54, Goiminamikaigan, Ichihara-Shi, Chiba, Japan

【Name】 SUZUKI Hiroshi

【Inventor】

【Address or Domicile】 c/o R & D Laboratory for Specialty Chemicals, Nippon Soda Co., Ltd. 12-54, Goiminamikaigan, Ichihara-Shi, Chiba, Japan

【Name】 ABE Satoru

【Applicant】

【Identification No.】 000004307

【Name or Designation】 Nippon Soda Co., Ltd.

【Representative】 TSUKIHASHI Tamikata

【Attorney】

【Identification No.】 100107984

【Patent Attorney】

【Name or Designation】 HIROTA Masanori

【Priority Claim based on Prior Patent Application】

【File No.】 Patent Application No. Hei 9-022040

【Date of Filing】 January 21, 1997

【Indication of Fee】

【File No. for Payment in Advance】 044347

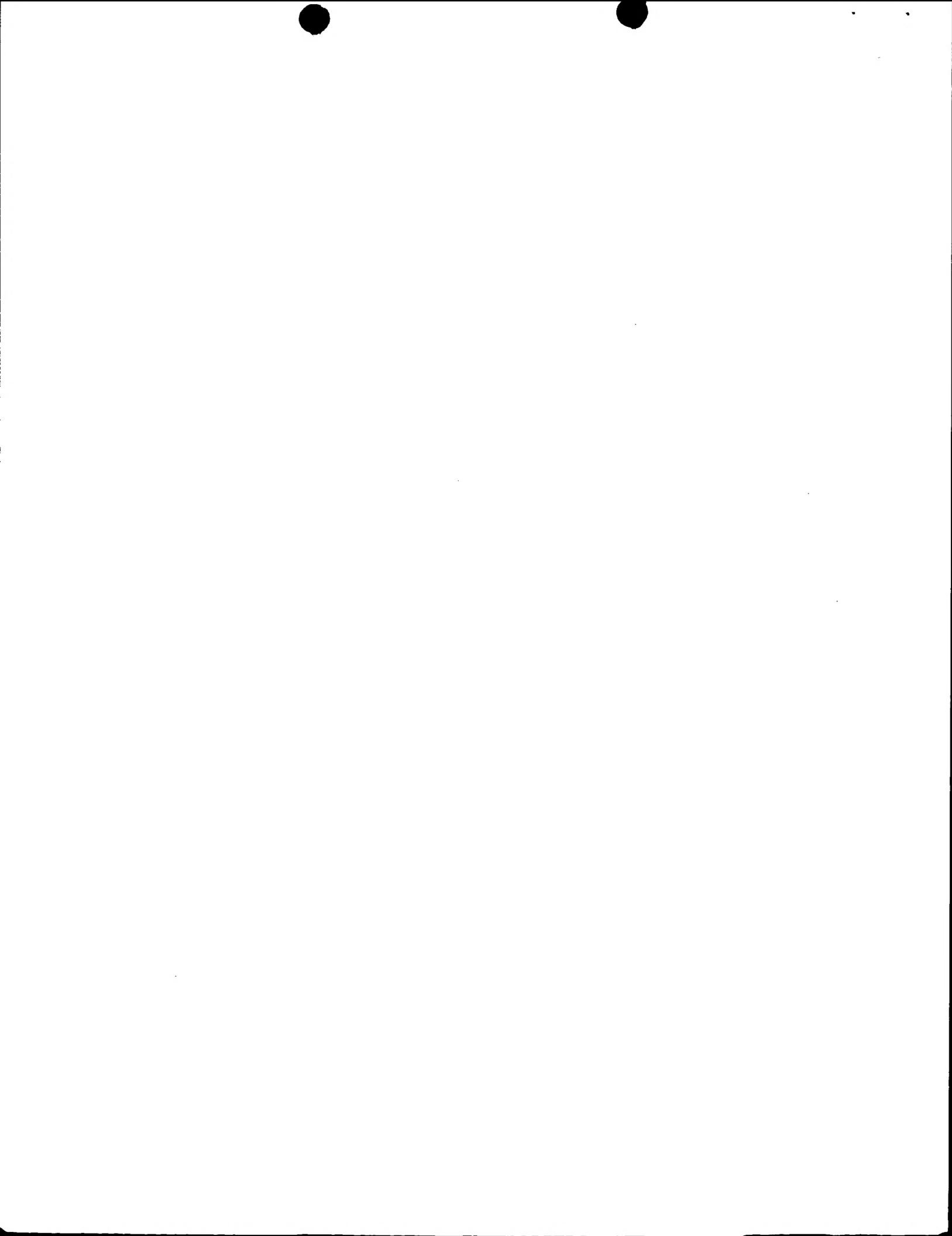
【Amount of Payment】 21000

【List of Articles Produced】

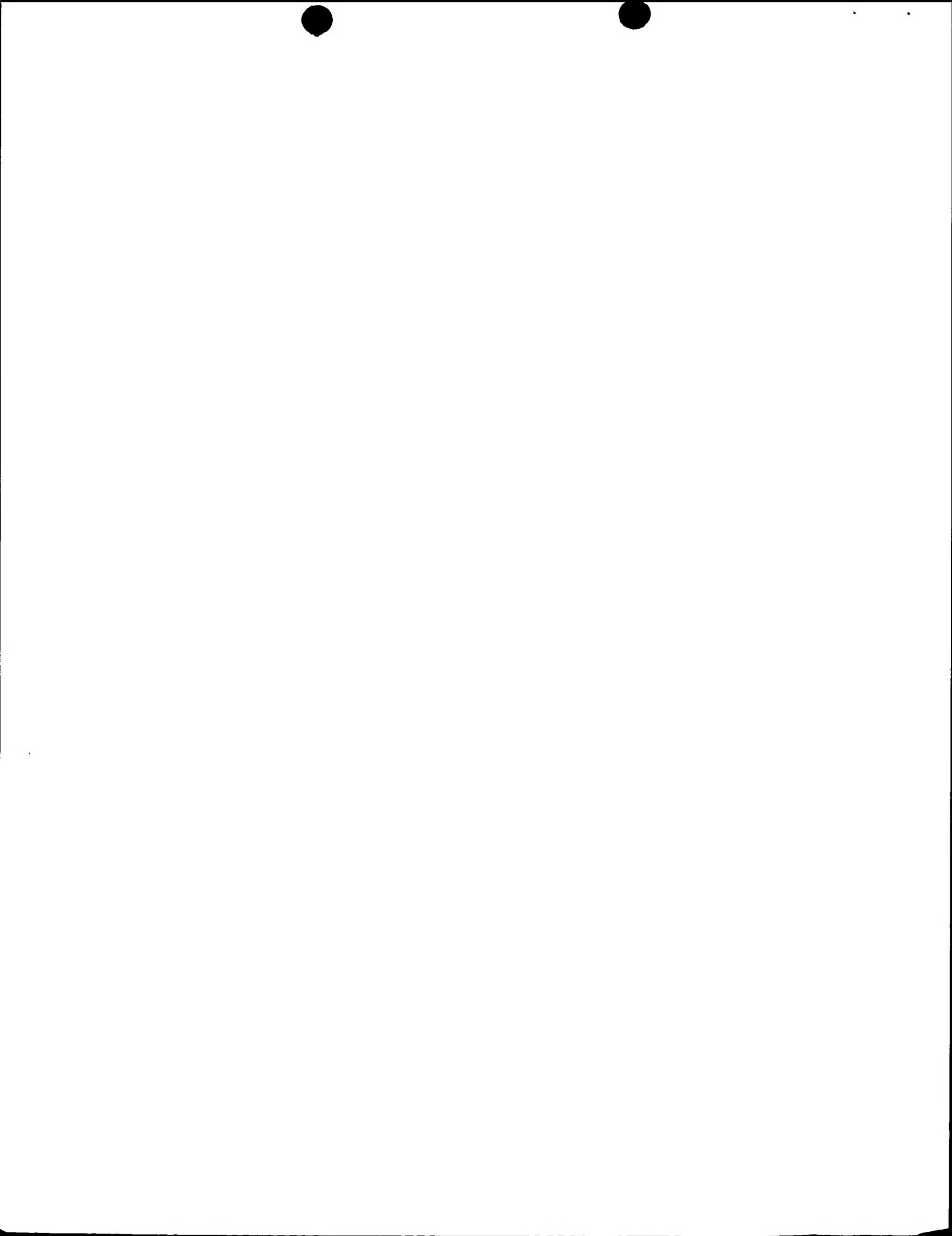
【Contents of Article】 Specification 1

【Contents of Article】 Abstract of the Disclosure 1

【No. of Comprehensive Letter of Attorney】 9700920



【Requirement for Proof】 None.

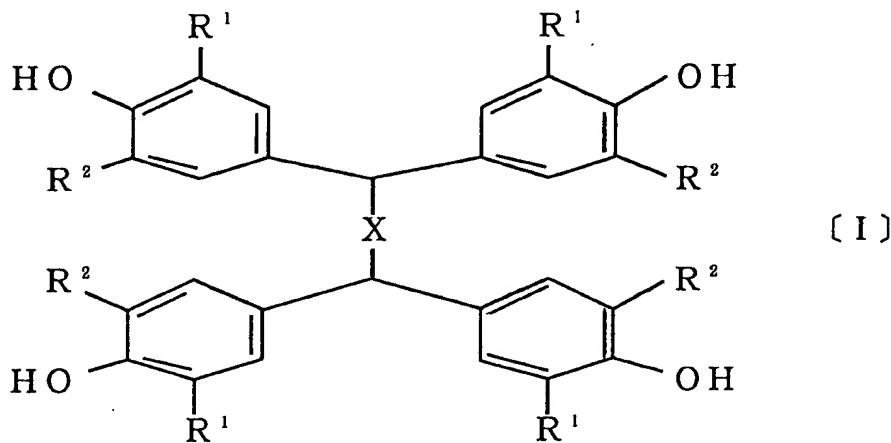


【Title of Invention】 Curatives for Epoxy Resin and Curing Accelerator for Epoxy Resins

【Claims】

【Claim 1】 Curatives for epoxy resins characterized by being a clathrate comprising a tetrakisphenol host compound represented by a general formula [I];

【Chemical Formula 1】



wherein X represents $(CH_2)_n$, wherein n is 0, 1, 2 or 3, and R¹ and R² each represents hydrogen, a lower alkyl, optionally-substituted phenyl, halogeno or a lower alkoxy, and an imidazole compound which reacts with the epoxy group of an epoxy resin to cure the resin.

【Claim 2】 Curing accelerators for epoxy resins characterized by being a clathrate comprising a tetrakisphenol host compound represented by the general formula [I] described above and an imidazole compound accelerating the curing of a compound which reacts with the epoxy group of an epoxy resin to cure the resin.

【Detailed Explanation for Invention】

【0001】

【Field of Invention】

The present invention is related to curatives for epoxy resins and curing accelerators for epoxy resins and particularly to a curative for epoxy resins and a curing accelerator for epoxy resins, which allows to steadily remain a compound which cures epoxy resins and a compound accelerating the curing of a compound which cures epoxy resins in the epoxy resin under a normal temperature and has characteristics, (1)

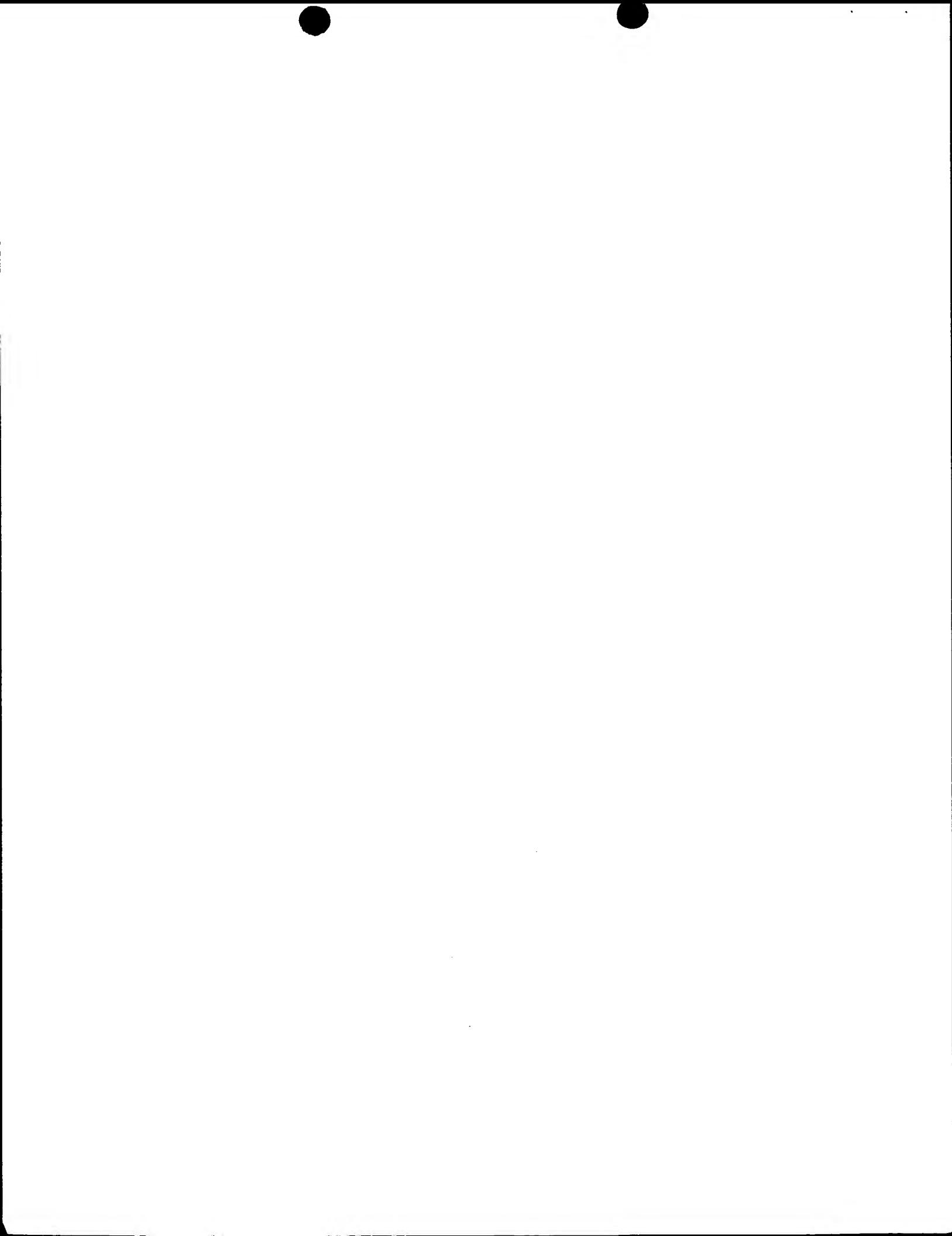


which can prolong the pot life of an epoxy resin composition and (2) which can improve the subliming property and the decomposing property given by curatives conventionally-used, and which can be especially-suitably used as a curative and a curing accelerator for epoxy-type adhesives.

【0002】

【Prior Art】

Epoxy resins are characterized as one having various excellent properties, such as chemical proof, corrosion resistance, mechanical property, thermal property, adhesive property to various materials, electric property, and easy handling property under any condition, and are widely used for adhesives, paint, electrometal materials and complex materials. An epoxy group in an epoxy resin is a functional group which has great distortion therein and enormous reactivity, being reactive to both acids and bases, and is capable of curing epoxy resins by virtue of such high reactivity to make a resin into three dimension structure. An epoxy resin composition is composed of an epoxy prepolymer, which contains more than 2 epoxy groups in a molecule, and a curative, and is normally added with a curing accelerator, a denaturant, a filler, etc. depending upon the use thereof. It is known that the property of a cured-resin is subject to the type of a curative used, and various curatives have ever been used for industrial purposes. Epoxy resin compositions can be divided into two main types, the one is one-pack mixture and the other is two-pack mixture type, the former type can be cured, for example, by heating, pressing or allowing the composition itself to stand. The other type, two-pack mixture type, can be cured by admixing the main component and either a curative or a curing accelerator just before use and subsequently heating, pressing or allowing the mixture to stand, for example. Normally, the epoxy resin compositions are prepared into two-pack mixture types, which are widely used for parts to be used in the fields of electric appliances industry, automobile industry and aircrafts industry, since two-pack mixture type has excellent properties in terms of the strength of cured-products, thermal property, electricity property, etc., though it is not easy to handle and not economical from operation point of view. However, the two-pack mixture type has problems that, (1) since it has short



prolonged pot life, that means time maintainable the state of prepared composition to be usable for curing, operational performance is ceased due to starting of partial curing of the composition during the preparation, which causes the increase of viscosity of the composition, and (2) the physicochemical property of the composition is ceased by incorrect mixing or incomplete preparation. Therefore, latent-type curatives and curing accelerators, which are prepared as one-pack mixture type, have been desired. Latent-type curatives and curing accelerators are defined as ones, in which a curative and a curing accelerator compounded in a resin are stable at room temperature, and which may induce a curing reaction by virtue of an effect such as heating. For the initiation of curing reactions, heat, light, pressure, etc. may be effective, however, it is rather normal to use heating. For stabilizing the effect of curatives and curing accelerators, microcapsules thereof have been used, however, such microcapsules do not have sufficient mechanical strength, and therefore, there have been a problem in stability of those microcapsules such that they cannot stand for a process of blending to adjust resin compositions.

【0003】

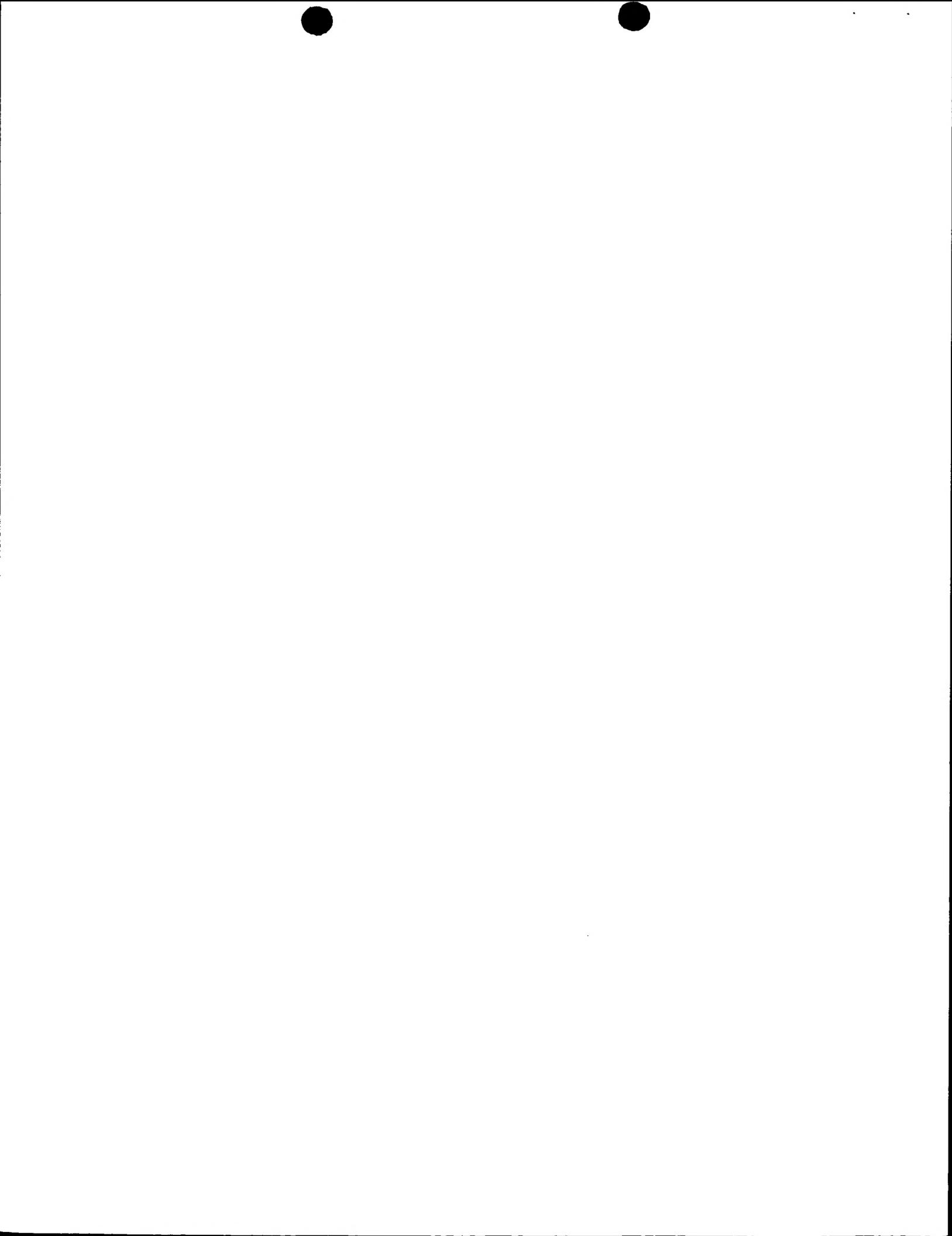
【Problems To Be Solved by the Invention】

Considering such background as described above, it is an object of the present invention to provide a curative for epoxy resins and a curing accelerator for epoxy resins, which have improved subliming property and decomposing property, remarkably-improved thermal stability which is extremely important for the control of a curing reaction when it is mixed with an epoxy resin, a prolonged pot life and can improve the efficiency during the operation.

【0004】

【Means for Solving the Problems】

For solving the problem as described above, it is found by the inventors of the present invention that the thermal stability of a curative for epoxy resins and a curing accelerator for epoxy resins in an epoxy resin composition can be improved by means of including the curative and the curing accelerator with a certain tetrakisphenol host compound, thereby allowing to prolong the pot life of such curative and curing accelerator, remarkably.



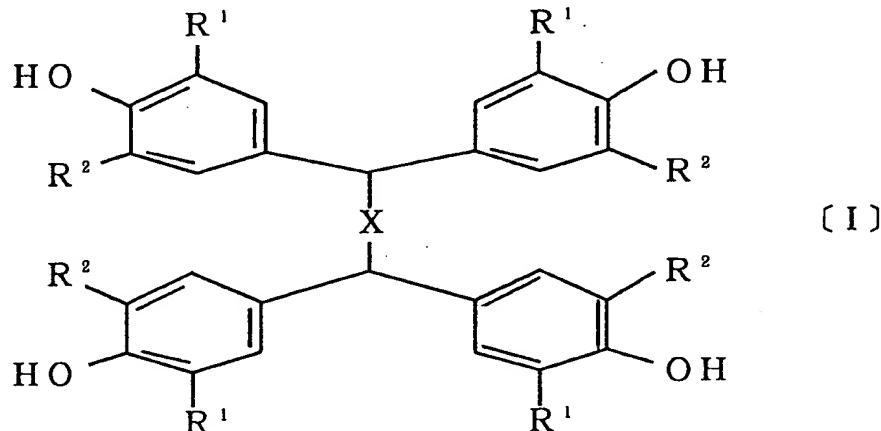
【0005】

Now, the present invention is described in detail.

The present invention is directed to a curative for epoxy resins characterized by being a clathrate comprising a tetrakisphenol host compound represented by a general formula [I];

【0006】

【Chemical Formula 2】



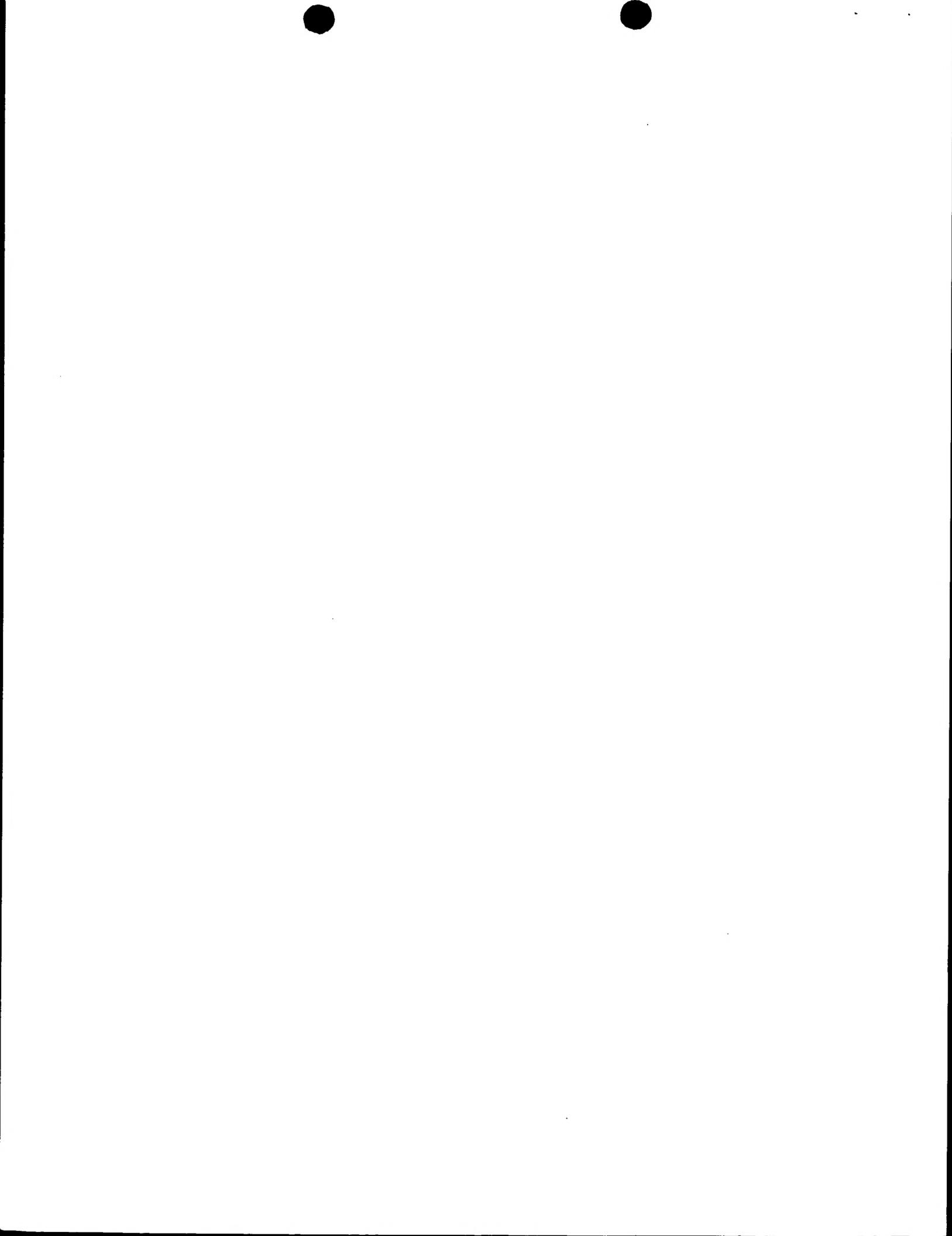
【0007】

wherein X represents $(CH_2)_n$, wherein n is 0, 1, 2 or 3, and R¹ and R² each represents hydrogen, a lower alkyl, optionally-substituted phenyl, halogeno or a lower alkoxy, and an imidazole compound which reacts with the epoxy group of an epoxy resin to cure the resin and/or a curing accelerator characterized by being a clathrate comprising a tetrakisphenol host compound represented by the general formula [I] described above and an imidazole compound accelerating the curing of a compound which reacts with the epoxy group of an epoxy resin to cure the resin.

【0008】

【Mode for Carrying Out the Invention】

As the compound which reacts with the epoxy group of an epoxy resin to cure the resin and the curing accelerator for epoxy resins, any imidazole compounds can be used without limitation, and any ones can be optionally selected from the ones which are customarily and conventionally-used as a curative for epoxy resins or a curing accelerator for epoxy resins.



【0009】

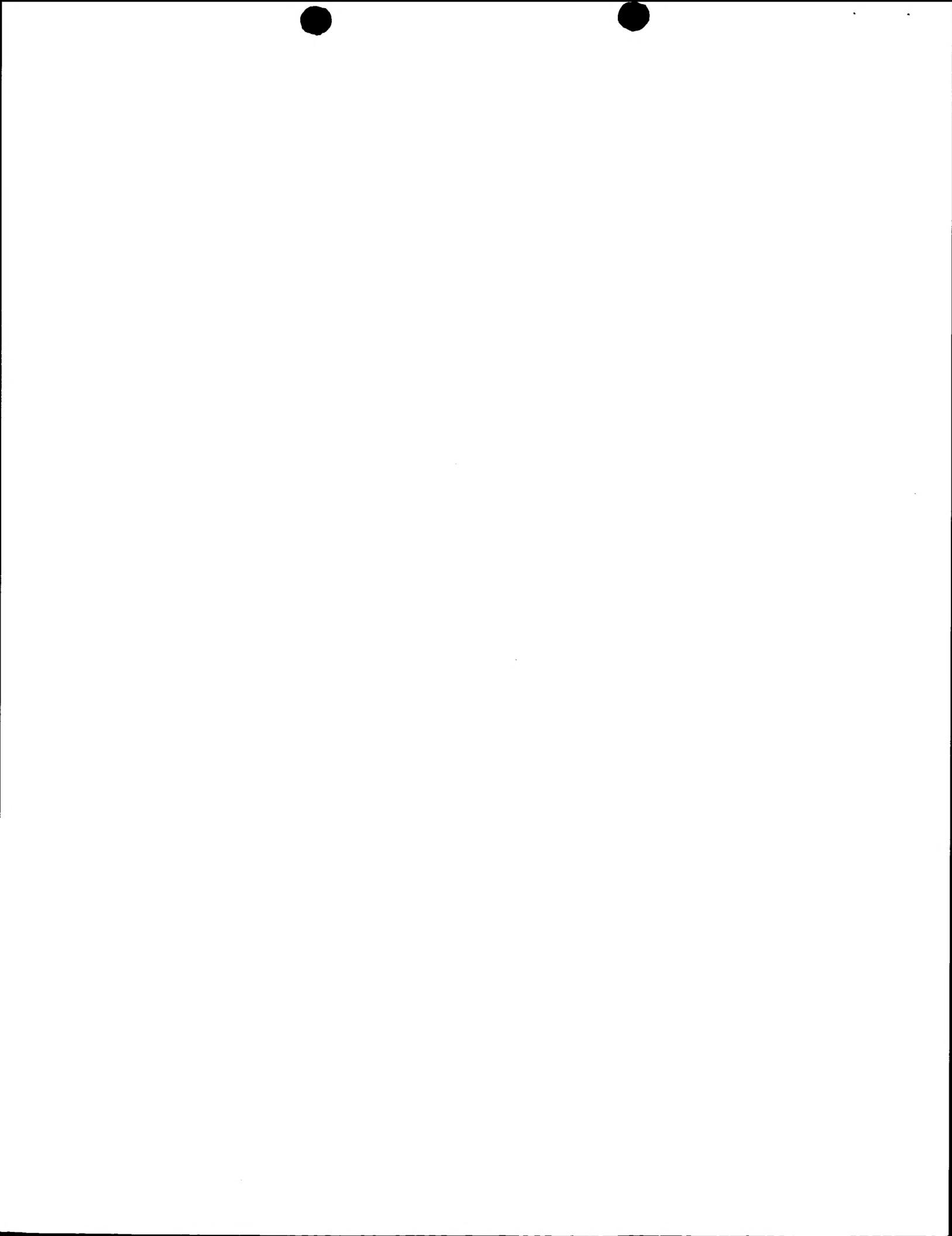
As examples for the imidazole curatives and curing accelerators, imidazole, 2-methylimidazole, 2-ethylimidazole, 2-isopropylimidazole, 2-n-propylimidazole, 2-ethyl-4-methylimidazole, 2-undecyl-1H-imidazole, 2-heptadecyl-1H-imidazole, 2-phenyl-1H-imidazole, 4-methyl-2-phenyl-1H-imidazole, 1-benzyl-2-methylimidazole and the like can be given.

【0010】

In the present invention, the tetrakisphenol host compound to be used for forming a clathrate with any of the imidazole compounds as mentioned above is a compound represented by the general formula [I] as shown above, wherein R¹ and R² may be the same or each independently different, and which represents, for examples, hydroxy, a lower alkyl, such as methyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, t-butyl, n-hexyl and cyclohexyl, phenyl optionally-substituted with halogeno, a lower alkyl or the like, halogeno, such as fluorine, chlorine, bromine and iodine, or a lower alkoxy, such as methoxy, ethoxy and t-butoxy.

【0011】

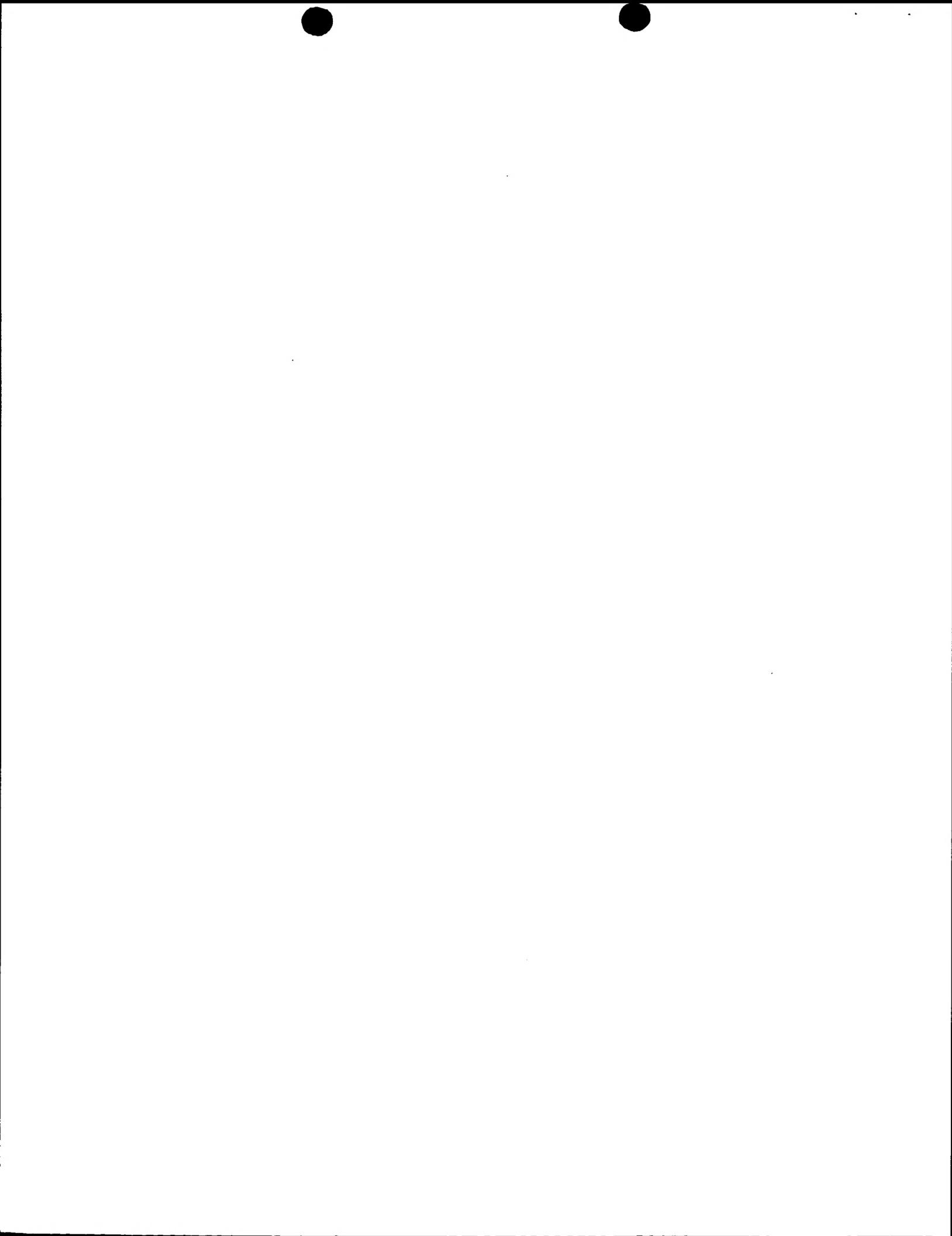
As definite examples for the tetrakisphenol host compound to be used in the present invention, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-bromo-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-fluoro-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-difluoro-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-chloro-5-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-bromo-5-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-methoxy-5-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-chloro-5-bromo-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis(3-chloro-5-phenyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1,2,2-tetrakis[(4-hydroxy-3-phenyl)phenyl]ethane, 1,1,3,3-tetrakis(4-hydroxyphenyl)propane, 1,1,3,3-tetrakis(3-methyl-4-



hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3-bromo-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3-phenyl-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3, 5-diphenyl-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 3, 3-tetrakis(3, 5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3, 5-dichloro-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3, 5-dimethoxy-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3-bromo-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3, 5-dibromo-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)butane, 1, 1, 4, 4-tetrakis(3, 5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)butane and the like can be given. These tetrakisphenol host compounds can be used in either form of single or a combination of 2 or more thereof in the present invention.

【0012】

The clathrate which contains an imidazole compound as a guest compound can be prepared with high selectivity and at a high yield, for example, by directly adding the tetrakisphenol host compound described above into a guest compound to allow them to a reaction in case that the imidazole compound as a guest compound is a liquid compound, or by adding the tetrakisphenol host compound into the suspension of the imidazole compound in case the guest compound is in solid state, or by allowing the guest compound in solid and the host compound in powder to a solid-phase reaction directly. The clathrate according to the present invention is produced basing on a mechanism that the molecules of a guest compound penetrate into the space in the crystalline lattice constituted by the molecules of a host compound. Consequently, for a guest compound, easiness in such penetration might be determined by the size, the configuration, the polarity, the solubility, etc. of the



molecules of a guest compound.

【0013】

As examples for the uncured epoxy resins to which the curatives for epoxy resins and the curing accelerators for epoxy resins according to the present invention are applicable, publicly-known resins, for examples, bisphenol A-epichlorohydrin resin, multifunctional epoxy resins, alicyclic epoxy resins, brominated epoxy resins, and epoxy-novolac resins, which contain at least one epoxy group in the molecule, can be given.

【0014】

When the curative for epoxy resins or the curing accelerator for epoxy resins comprising the clathrate containing an imidazole compound according to the present invention is compounded with the uncured epoxy resin as described above, the thermal stability which is very important for the control of a curing reaction is remarkably improved when compared with the stability of the epoxy resin, wherein only a guest compound in the curative and the curing accelerator is compounded. The curative for epoxy resins and the curing accelerator for epoxy resins according to the present invention easily release the guest compound, and the uncured epoxy resin compounded with the curative and the curing accelerator for epoxy resins is extremely stable under an ordinary temperature but starts the curing when it is heated up to a certain moderate temperature to form a desired cured-product. The curative for epoxy resins and the curing accelerator for epoxy resins specified in the present invention can be suitably used for curing epoxy resins, such as for epoxy resin-type adhesives, sealants for semiconductors, laminates for printed boards, varnish, powder paints, casting materials, inks, etc.

【0015】

【Examples】

Now, the present invention is further described in detail with referring the examples as shown below, however, it should be noted that the present invention shall not be limited to the scope being described in the examples below.

【0016】

Example 1: (Manufacturing of Clathrates)



Clathrates were prepared by using 1, 1, 2, 2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane, 1, 1, 2, 2-tetrakis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1, 1, 2, 2-tetrakis(3, 5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ethane (as a host compound) and imidazole compounds (as a guest compound), as shown in Table 1. When the imidazole compound, which is a curative and a curing accelerator for epoxy resins, is in liquid state, 10.00 parts by weight of the imidazole compound was added with 1.000 part by weight of a host compound, and the resulting mixture was subsequently stirred for 1 to 120 min. under a temperature of from 25 to 100 °C and then allowed to stand for 1-48 hours to precipitate the crystals. Whereas, when said curative and curing accelerator for epoxy resins is in liquid state but is one which is difficult to handle or in solid state, said curative and curing accelerator for epoxy resins were dissolved in an organic solvent selected from a group consisting of methanol, ethyl acetate, benzene and xylene, and the mixture was added with the host compound at a rate of from 0.1 mole to an equivalent mole based on the curative and curing accelerator for epoxy resins, stirred for 1 to 120 min. at a temperature ranging from a room temperature to 100°C and allowed to stand for 1 to 48 hours to precipitate the crystals. After taking out the crystals by filtration, the crystals were dried under reduced pressure at a temperature of from a room temperature to 80 °C to obtain the clathrate according to the present invention. The results are shown in Table 1. All samples Nos. 1 to 7 were determined as the objective clathrates by means of measuring IR spectrums, NMR spectrums, and thermal analysis (TG · DTA, nd/or DSC) and X-ray diffraction pattern analysis. The abbreviations in Table 1 represent the followings, respectively.

【0017】

(Imidazole Compound)

IZ : Imidazole

1B2MZ : 1-Benzyl-2-methylimidazole

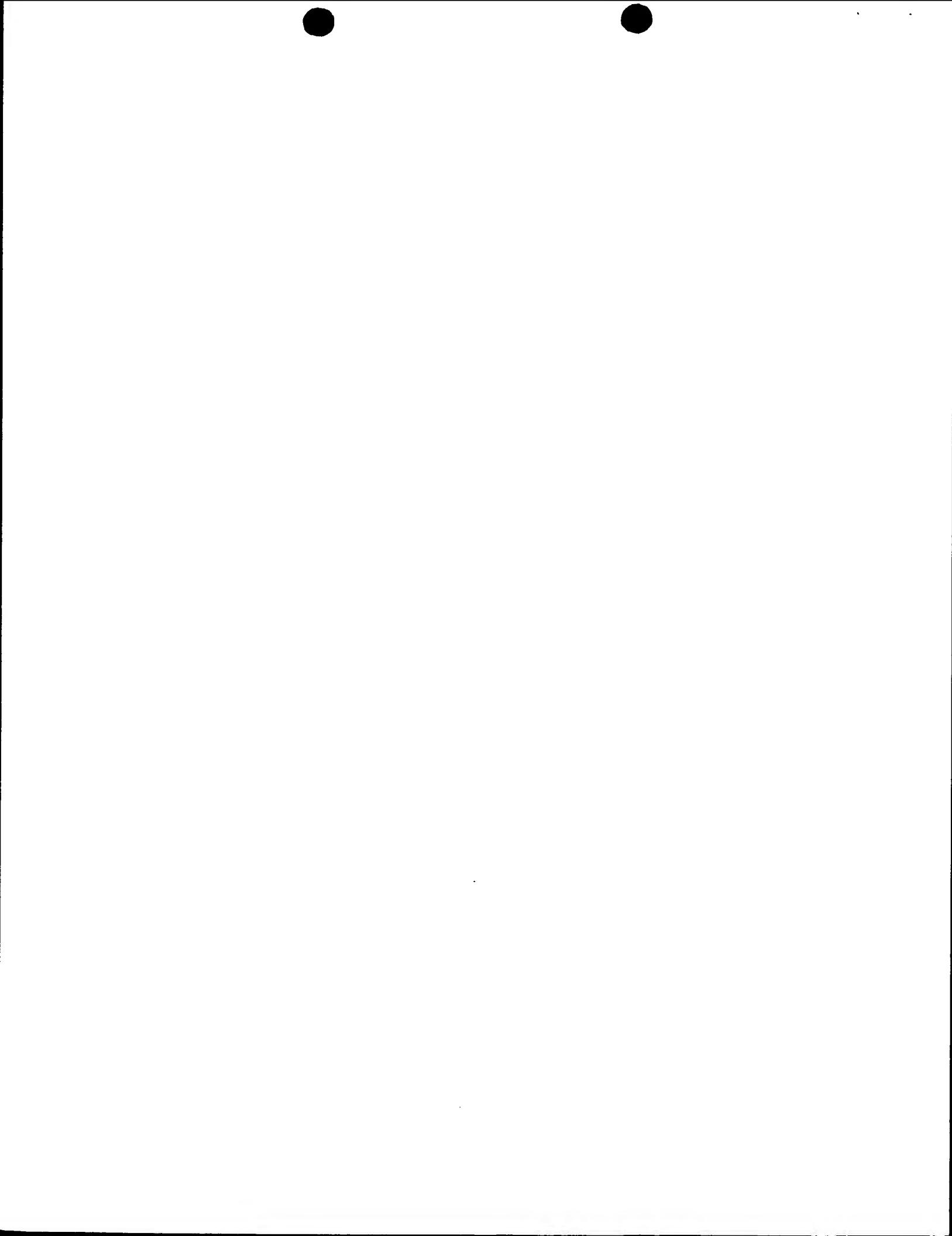
2E4MZ : 2-Ethyl-4-methylimidazole

2PZ : 2-Phenyl-1H-imidazole

(Host Compounds)

TEP : 1, 1, 2, 2-Tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane

TEOC : 1, 1, 2, 2-Tetrakis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane



TDOC : 1, 1, 2, 2-Tetrakis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ethane

【0018】

【Table 1】

Table 1

| Sample | Host Compound | Guest Compound | Results of Thermal Analysis(TG-DTA) | | |
|--------|---------------|----------------|-------------------------------------|----------------|-----------------------------------------|
| | | | Guest/Host (Mole ratio) | Guest M.P. (C) | Guest Compound Re-releasing Temperature |
| 1 | TBP | 1Z | 1.6 | 88 | 104 |
| 2 | TEP | 1B2MZ | 2.0 | — | 200 |
| 3 | TEP | 2E4MZ | 2.0 | 47-54 | 187 |
| 4 | TEP | 2PZ | 2.0 | 163-182 | 230 |
| 5 | TEOC | 1B2MZ | 4.0 | — | 94 |
| 6 | TEOC | 2E4MZ | 1.3 | 47-54 | 166 |
| 7 | TDOC | 1B2MZ | 0.5 | — | 181 |

【0019】

Example 2

To 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 0.40 part by weight of 1-benzyl-2-methylimidazole (1B2MZ). On the other hand, to 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 0.87 part by weight of a clathrate of 1B2MZ, which comprises 0.40 part by weight of 1B2MZ and 0.47 part by weight of a host compound, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane. The both mixture were stirred for 5 min. under a room temperature for making the mixture homogeneous thoroughly. The curing initiation temperature of prepared epoxy resin compositions were determined by measuring heat generated during the curing reaction by using a differential scanning calorimeter (DSC), respectively. Each resin compositions were heated under nitrogen gas flow at a rate of 30 ml/min. and at a temperature elevation speed of 5°C /min., and it was found that the curing initiation temperature of the resin composition added with 1B2MZ was 71 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 135 °C. Whereas the curing initiation temperature of the resin composition added with the clathrate of 1B2MZ was 120 °C, and the peak of heat generated during the curing



reaction was 131 °C.

【0020】

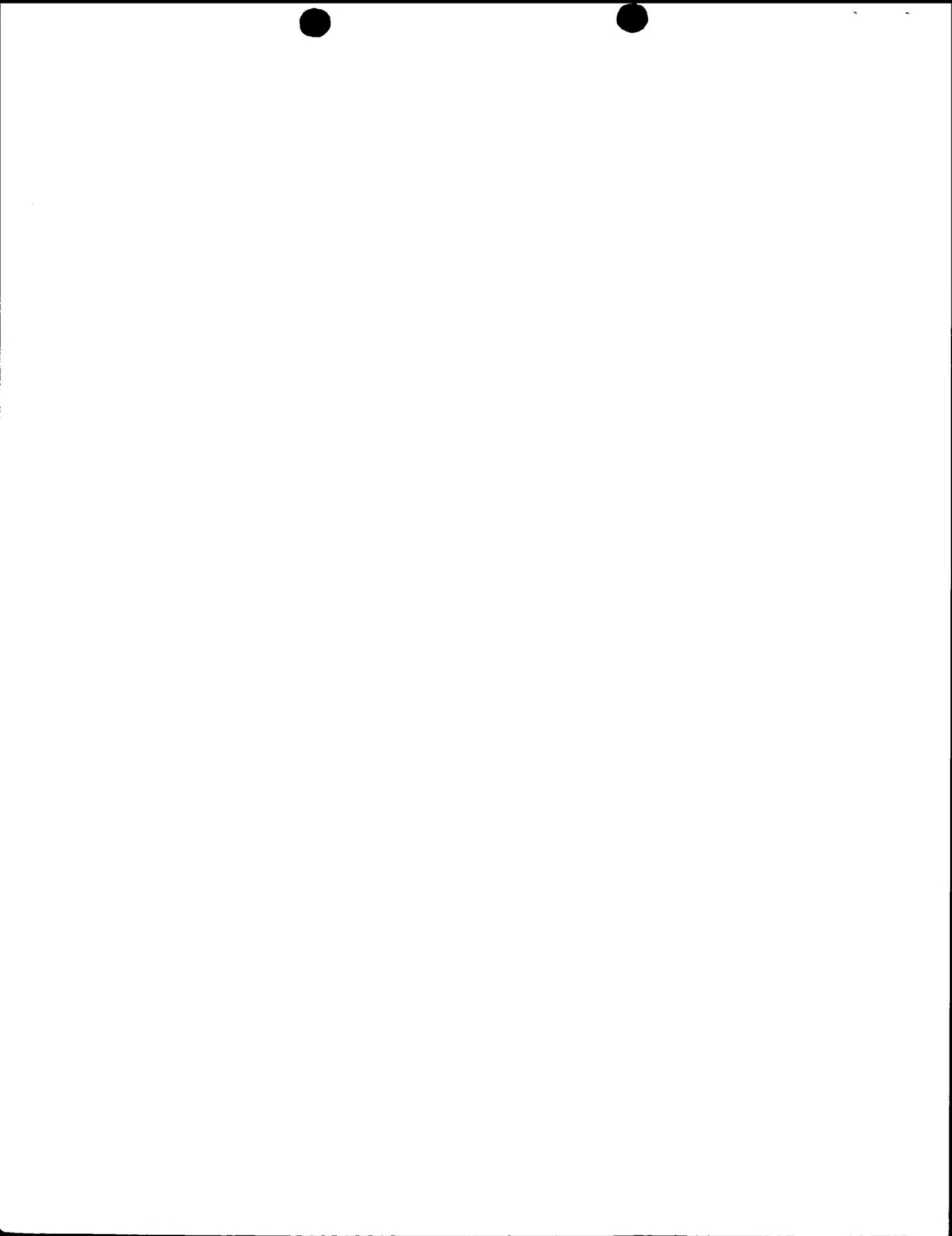
Example 3

To 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 0.40 part by weight of 2-ethyl-4-methylimidazole (2E4MZ). On the other hand, to 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 1.14 part by weight of a clathrate of 1B2MZ, which comprises 0.40 part by weight of 2E4MZ and 0.74 part by weight of a host compound, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane. The both mixture were stirred for 5 min. under a room temperature for making the mixture homogeneous thoroughly. The curing initiation temperature of prepared epoxy resin compositions were determined by measuring heat generated during the curing reaction by using a differential scanning calorimeter (DSC), respectively. Each resin compositions were heated under nitrogen gas flow at a rate of 30 ml/min. and at a temperature elevation speed of 5 °C/min., and it was found that the curing initiation temperature of the resin composition added with 2E4MZ was 79 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 114 °C. Whereas the curing initiation temperature of the resin composition added with the clathrate of 2E4MZ was 113 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 134 °C.

【0021】

Example 4

To 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 0.40 part by weight of 2-phenyl-1H-imidazole (2PZ). On the other hand, to 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 1.51 part by weight of a clathrate of 2PZ, which comprises 0.40 part by weight of 2PZ and 1.11 part by weight of a host compound, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane. The both mixture were stirred for 5 min. under a room temperature for making the mixture homogeneous thoroughly. The curing initiation temperature of prepared epoxy resin compositions were determined by measuring heat generated during the curing reaction by



using a differential scanning calorimeter (DSC), respectively. Each resin compositions were heated under nitrogen gas flow at a rate of 30 ml/min. and at a temperature elevation speed of 5 °C/min., and it was found that the curing initiation temperature of the resin composition added with 2PZ was 80 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 132 °C. Whereas the curing initiation temperature of the resin composition added with the clathrate of 2PZ was 100 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 127 °C.

【0022】

Example 5

To 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 0.40 part by weight of 1-benzyl-2-methylimidazole (1B2MZ). On the other hand, to 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 0.66 part by weight of a clathrate of 1B2MZ, which comprises 0.40 part by weight of 1B2MZ and 0.26 part by weight of a host compound, 1,1,2,2-tetrakis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)ethane. The both mixture were stirred for 5 min. under a room temperature for making the mixture homogeneous thoroughly. The curing initiation temperature of prepared epoxy resin compositions were determined by measuring heat generated during the curing reaction by using a differential scanning calorimeter (DSC), respectively. Each resin compositions were heated under nitrogen gas flow at a rate of 30 ml/min. and at a temperature elevation speed of 5 °C/min., and it was found that the curing initiation temperature of the resin composition added with 1B2MZ was 71 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 135 °C. Whereas the curing initiation temperature of the resin composition added with the clathrate of 1B2MZ was 109 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 117 °C.

【0023】

Example 6

To 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 0.40 part by weight of 1-benzyl-2-methylimidazole (1B2MZ). On the other hand, to 10.0 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410,



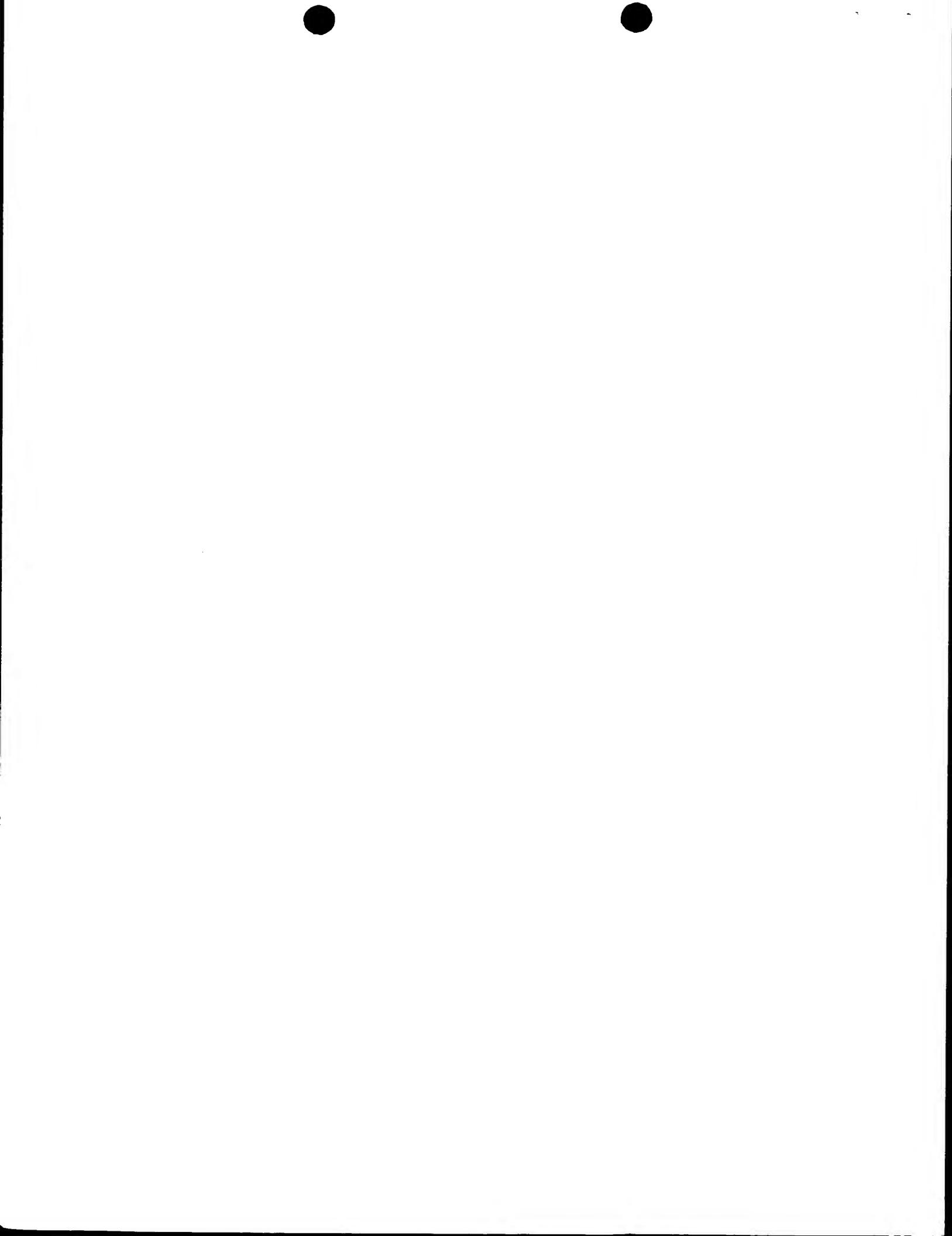
Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name), was added 2.77 parts by weight of a clathrate of 1B2MZ, which comprises 0.40 part by weight of 1B2MZ and 2.37 parts by weight of a host compound, 1,1,2,2-tetrakis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ethane. The both mixture were stirred for 5 min. under a room temperature for making the mixture homogeneous thoroughly. The curing initiation temperature of prepared epoxy resin compositions were determined by measuring heat generated during the curing reaction by using a differential scanning calorimeter (DSC), respectively. Each resin compositions were heated under nitrogen gas flow at a rate of 30 ml/min. and at a temperature elevation speed of 5 °C/min., and it was found that the curing initiation temperature of the resin composition added with 1B2MZ was 71 °C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 135 °C. Whereas the curing initiation temperature of the resin composition added with the clathrate of 1B2MZ was 99°C, and the peak of heat generated during the curing reaction was 122 °C.

【0024】

Example 7

The difference between the pot life of an epoxy resin composition comprising 100 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name) and 4.0 part by weight of 1-benzyl-2-methylimidazole (1B2MZ) and the pot life of an epoxy resin composition comprising 100 parts by weight of an uncured epoxy resin (UVR-6410, Manufactured by Union Carbide Co., Ltd., Trade name) and 8.7 part by weight of a clathrate of 1B2MZ, which comprises 4.0 part by weight of 1B2MZ and 4.7 part by weight of a host compound, 1,1,2,2-tetrakis(4-hydroxyphenyl)ethane, having a particle diameter less than 74 μ m was determined by measuring the periodical change in the viscosity of each epoxy resin compositions. The measurements of viscosity were accorded to JISK-6833-1994 by using B8R-type rotary viscometer (Manufactured by Tokyo Keiki, Rotor No. 6), wherein test samples were placed in vessel 5V-100 (Manufactured by Nichiden Rika Glass), under a temperature of 25°C. The results are shown in Table 2.

If pot life is define as time requiring to make the viscosity to be a double value of the initial viscosity value, the pot life for the epoxy resin composition compounded with 1B2MZ was 10 hours, while the pot life



for the epoxy resin composition compounded with a clathrate of 1B2MZ was 40 hours. From this result, it was found that the pot life can be prolonged 4 times by compounding the clathrate into the resin composition.

【0025】

【Table 2】

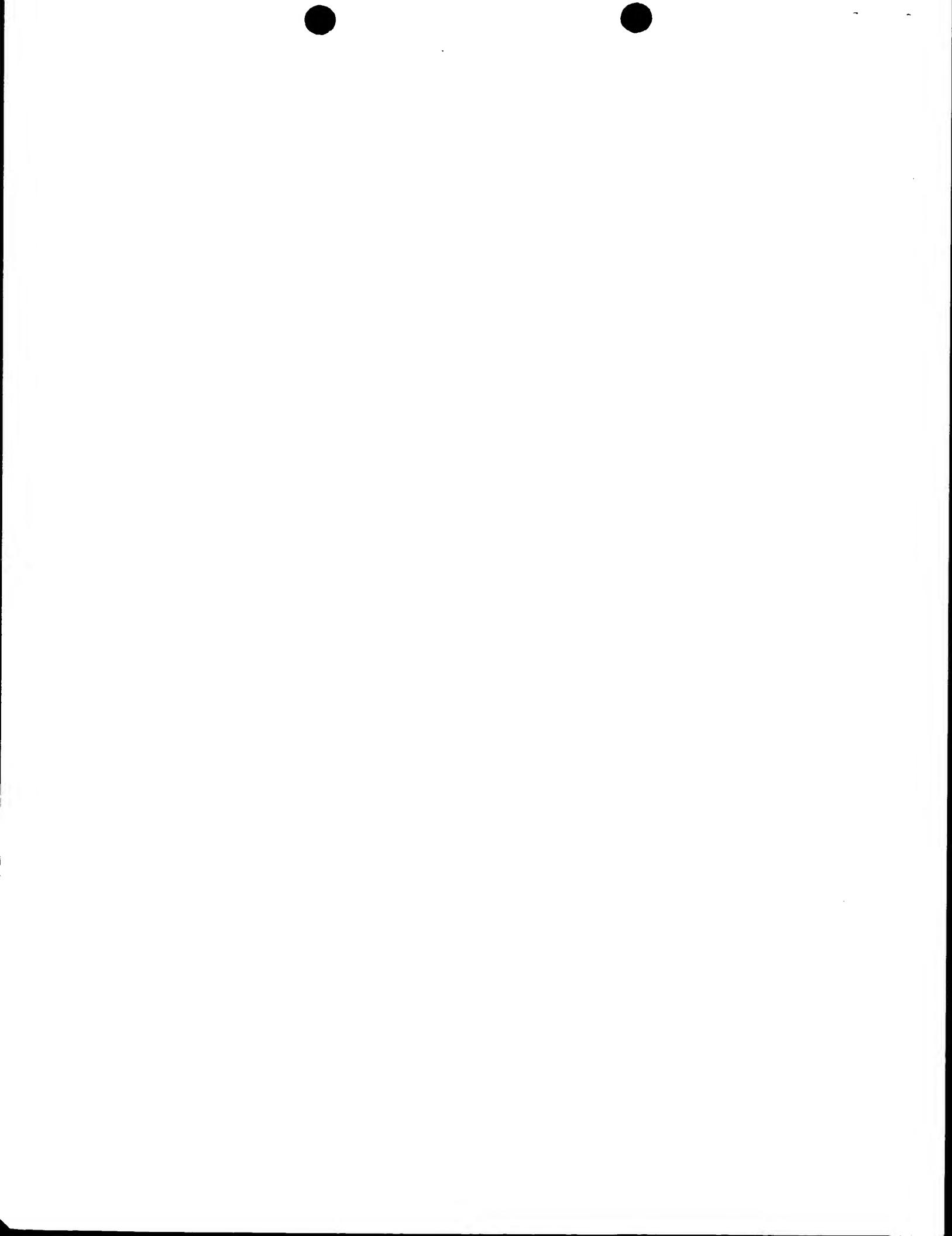
Table 2

| Time (hr) | 1B2MZ-Compounded | Clathrate of 1B2MZ Compounded |
|--------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Viscosity of Resin (cp/25 °C) | Viscosity of Resin (cp/25 °C) |
| 0 | 10200 | 17280 |
| 1 | 10200 | |
| 2 | 10680 | 17280 |
| 4 | 12400 | 17400 |
| 6 | 14800 | 17400 |
| 8 | 16680 | 17400 |
| 10 | 20400 | |
| 18 | 120000 | |
| 20 | | 21680 |
| 22 | | |
| 24 | | 23720 |
| 26 | | |
| 42 | | |
| 44 | | 38900 |

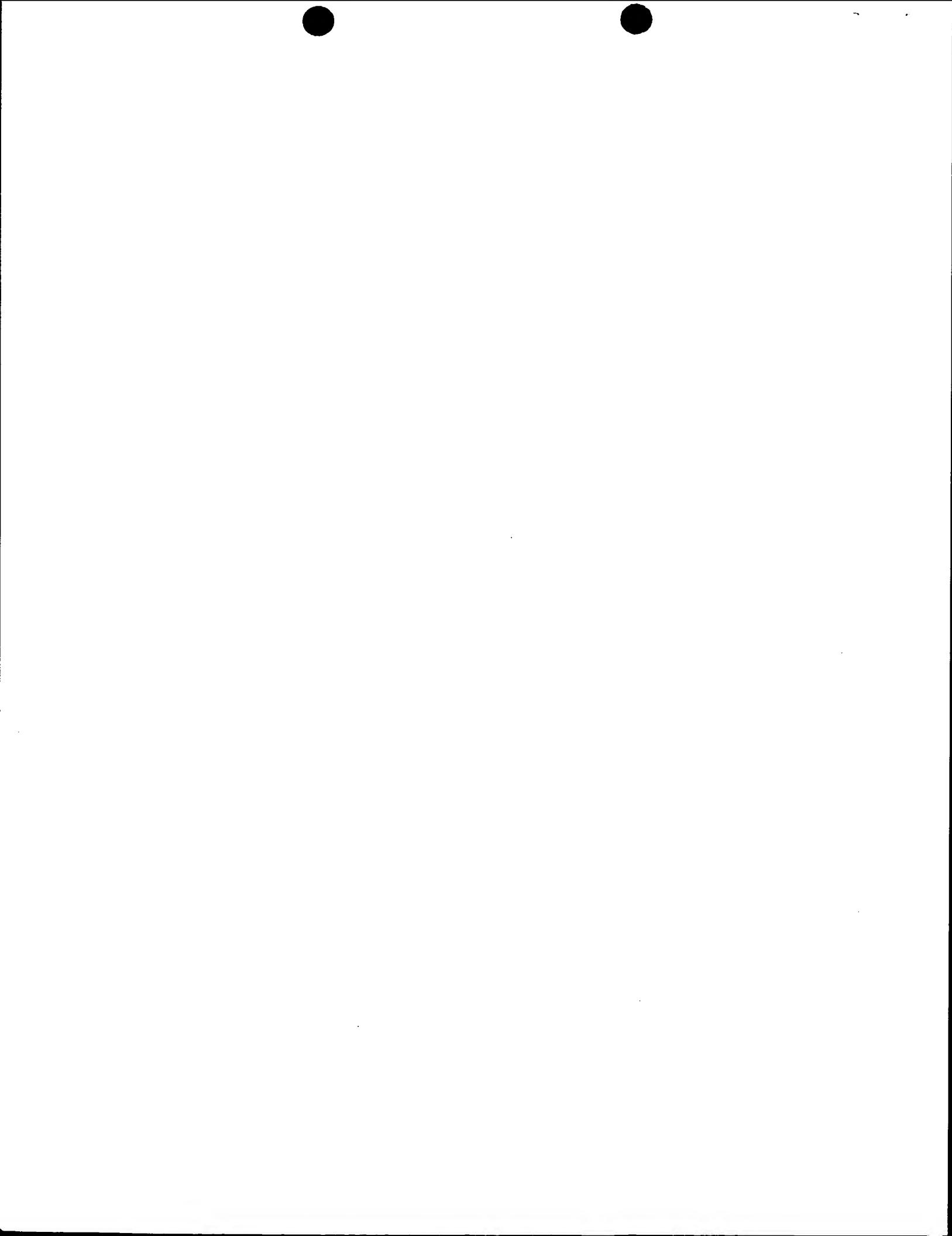
【0026】

【Advantageous Effect of the Invention】

The curatives for epoxy resins and the curing accelerators for epoxy resins according to the present invention is composed of a clathrate wherein a curative normally used for epoxy resins and a curing accelerator for epoxy resins are included with a tetrakisphenol host compound, and the clathrate can improve the subliming and decomposing properties of the curatives and the curing accelerators for epoxy resins, improve the heat stability of the curatives and the curing accelerator, which is extremely important for the control of a curing reaction, when the clathrate is mixed with an epoxy resin, thereby allowing the pot life of the resin composition to prolong and



improving the efficiency at the operation. The clathrate has superior mechanical strength and better property of releasing a guest compound than those given by the microcapsuled one, and it can be suitably used for epoxy resin compositions. Further, the curatives and the curing accelerators according to the present invention are also applicable for two-pack type thermocurable resin compositions, such as urethane resins and silicon resins, which can initiate a curing reaction just by mixing a main component and a subcomponent, irrespective of that they are an epoxy resin or not.



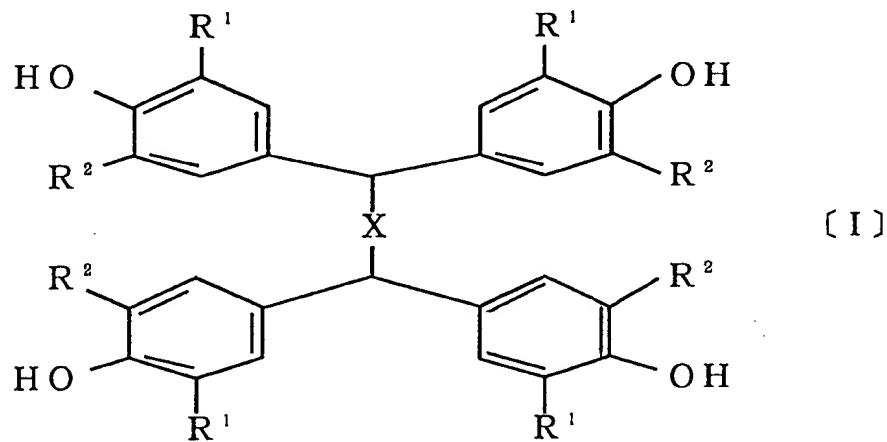
【Title of Document】 Abstract of the Disclosure

【Summary】

【Problems】 To provide a curative for epoxy resins and a curing accelerator for epoxy resins which can improve the subliming property and the decomposing property of a curative and a curing accelerator for epoxy resins, greatly improve the stability to heat, which is extremely important for the control of a curing reaction, when they are mixed with an epoxy resin, thereby allowing to prolong the pot life of an epoxy resin composition and improve the efficiency at the operation.

【Means for Solving the Problems】 A curative characterized by being a clathrate comprising a tetrakisphenol host compound represented by a general formula [I];

【Chemical Formula 1】



wherein X represents $(CH_2)_n$, wherein n is 0, 1, 2 or 3, and R¹ and R² each represents hydrogen, a lower alkyl, optionally-substituted phenyl, halogeno or a lower alkoxy, and a compound which reacts with the epoxy group of an epoxy resin to cure the resin, and a curing accelerator for epoxy resins characterized by being a clathrate comprising a tetrakisphenol host compound represented by the general formula [I] and a compound accelerating the curing of a compound which reacts with the epoxy group of an epoxy resin to cure the resin.

